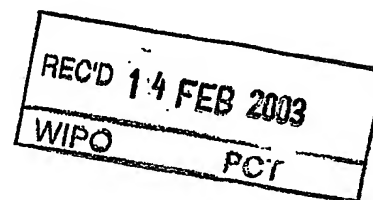


101/EP 0 3 7 0 0 0 1 0

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO 23 JUN 2004

10/500009



*Handwritten signature*

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 00 583.4  
**Anmeldetag:** 09. Januar 2002  
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure  
**IPC:** C 07 C, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Januar 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Handwritten signature*

Ebert

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur fraktionierenden Kondensation eines heißen Gas-  
gemischs, das neben Acrylsäure wenigstens eine weitere kon-  
densierbare Komponente enthält, in einer Kolonne in Anwesen-  
heit mindestens eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet,  
daß der mindestens eine Stabilisator zumindest teilweise als  
Schmelze dosiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Schmelze mindestens eines Stabilisators mit einem Schmelz-  
punkt unter 120 °C als Lösungsmittel für mindestens einen  
Stabilisator mit einem Schmelzpunkt über 120 °C verwendet  
wird.
3. Schmelze, bestehend aus
- a) mindestens einer phenolischen Verbindung,
- b) Phenothiazin und
- c) gegebenenfalls mindestens einer weiteren Verbindung, die  
als Stabilisator wirksam ist.
4. Schmelzen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß a)  
ausgewählt ist unter p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-  
Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol,  
2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethyl-  
phenol, Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether.
5. Schmelzen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Zusammensetzung
- a) 60 - 99 Gew%,
- b) 1 - 20 Gew% und
- c) 0 - 20 Gew%,  
wobei die Summe immer 100 Gew% ergibt, beträgt.

## 2

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5 im oberen Kolonnenbereich und Phenothiazin im übrigen Kolonnenbereich zugegeben wird.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das heiße Gasgemisch in einem von der Kolonne getrennten Apparat abgekühlt wird.

- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2 oder 6 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein ausgeschleuster Strom einer thermischen und/oder katalytischen Behandlung unterworfen wird.

- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 2 oder 6 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart von molekularem Sauerstoff durchgeführt wird.

- 20 10. Verwendung von Schmelzen gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5 zur Stabilisierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen in Verfahren zu deren Herstellung.

25

30

35

40

45

## Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur fraktionierenden Kondensation eines Acrylsäure enthaltenden heißen Gasgemischs.

- 10 Aus der DE-A 197 40 253 und der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 100 53 086.9 vom 26.10.2000 ist bekannt, daß ein Reaktionsgemisch aus der katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von Acrylsäure fraktionierend kondensiert werden kann, indem man es von unten in eine Kolonne mit trennwirksamen Einbauten
- 15 ten führt und die kondensierbaren Komponenten durch Kühlung auskondensiert.

In letzterem Verfahren (Fig. 1) wird die Kolonne bevorzugt auf folgende Weise stabilisiert:

20

Der obere Kolonnenbereich wird mit einer wasserlöslichen phenolischen Verbindung, vorzugsweise Hydrochinonmonomethylether, stabilisiert. Die Zugabe des Stabilisators erfolgt als Lösung in Sauerwasser in den Rücklaufstrom bzw. in den Quenchkreislauf.

25

Der übrige Kolonnenbereich wird mit einer 0,1 - 1 Gew.-%igen Lösung von Phenothiazin in Acrylsäure stabilisiert, wobei die Zugabe in dem Kolonnenbereich erfolgt, in dem die Acrylsäurekonzentration 5 - 15 %, bzw. die Wasserkonzentration 80 - 95 % beträgt.

- 30 Die Zugabemenge wird so bemessen, daß der Phenothiazingehalt in der Acrylsäurefraktion (Mittelsiederfraktion, Strom 7) 10 - 1000 ppm, vorzugsweise 50 - 500 ppm beträgt.

- Nachteilig an dem dort dargestellten Verfahren ist, daß die wasserlöslichen phenolischen Verbindungen, insbesondere Hydrochinonmonomethylether, im als Lösungsmittel verwendeten Sauerwasser, das als Leichtsiederfraktion anfällt, nur begrenzt löslich sind. Dadurch werden große Mengen an Stabilisatorlösung benötigt.
- 35

- 40 Weiterhin nachteilig ist, daß der effektive, aber wenig wasserlösliche Stabilisator Phenothiazin wegen der dortigen hohen Wasserkonzentration nicht in den oberen Kolonnenbereich dosiert werden kann. Als gängige Lösungsmittel für Phenothiazin kommen nur das Sauerwasser oder Acrylsäure in Frage. Andere Lösungs-

- 45 mittel bringen fremde Stoffe in das System und sind daher unerwünscht. Phenothiazin ist im Sauerwasser praktisch unlöslich. Mit Acrylsäure als Lösungsmittel ginge die dafür verwendete Acryl-

## 2

säure über das Sauerwasser verloren.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, in dem mit Phenothiazin bei der Herstellung von Acrylsäure auch in Bereichen stabilisiert werden kann, in denen eine hohe Wasserkonzentration vorliegt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur fraktionierenden Kondensation eines heißen Gasgemischs gefunden, das neben Acrylsäure wenigstens eine weitere kondensierbare Komponente enthält, in einer Kolonne in Anwesenheit mindestens eines Stabilisators, in dem der mindestens eine Stabilisator zumindest teilweise als Schmelze dosiert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

Als heiße Gasgemische sind solche Gasgemische geeignet wie das Reaktionsgasgemisch, das bei der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure nach bekannten Verfahren entsteht. Besonders vorteilhaft wird Propen, Propan und Acrolein zur Herstellung von Acrylsäure eingesetzt. Als Ausgangsverbindungen für Acrylsäure sind aber auch solche verwendbar, aus denen sich die eigentliche C<sub>3</sub>-Ausgangsverbindung erst während der Gasphasenoxidation intermediär bildet. Acrylsäure kann direkt aus Propan hergestellt werden. Bei Einsatz von Propan als Ausgangsstoff kann dieses nach bekannten Verfahren durch katalytische Oxidehydrierung, homogene Oxidehydrierung oder katalytische Dehydrierung zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (ca. 70 % Propen und 30 % Propan) oder Crackerpropen (ca. 95 % Propen und 5 % Propan). Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemisches zur Herstellung von Acrylsäure wirkt Propan als Verdünnungsgas und/oder Reaktand. Bei der Herstellung der Acrylsäure werden in der Regel die Ausgangsgase mit unter den gewählten Reaktionsbedingungen inerten Gasen wie Stickstoff (N<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub>, gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt und im Gemisch mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 450 °C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über Übergangsmetallische (z.B. Mo, V, W und/oder Fe enthaltende) Mischoxidkatalysatoren geleitet und oxidativ in die Acrylsäure umgewandelt. Diese Umsetzungen werden beispielsweise einstufig oder mehrstufig durchgeführt.

Das entstehende Reaktionsgasgemisch enthält neben der gewünschten Säure Nebenkomponenten wie nicht umgesetztes Acrolein und/oder

## 3

Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäure beziehungsweise Maleinsäureanhydrid. Üblicherweise enthält das Reaktionsgasgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgasgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,01 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,01 bis 3 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% sonstige Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid und als Restmenge inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, wie Methan und/oder Propan, daneben Wasserdampf, Kohlenoxide und Stickstoff enthalten. Somit enthält ein solches Gasgemisch neben der Zielkomponente Acrylsäure, die überwiegend als Mittelsiederfraktion kondensiert, weitere Verbindungen im Schwersieder- und Leichtsiederbereich sowie nicht kondensierbare Anteile. Die Mittelsiederfraktion umfaßt im wesentlichen die Komponenten, die bei Normaldruck einen Siedepunkt im Temperaturintervall im Fall von Acrylsäure beispielsweise von 120 bis 180 °C, insbesondere im Bereich von +/- 10 °C um den des Wertproduktes, d.h. bei Acrylsäure etwa 131 bis 151 °C aufweisen.

Die Abkühlung des Reaktionsgasgemisches kann indirekt, beispielsweise durch Wärmetauscher, die dem Fachmann an sich bekannt sind und keiner Beschränkung unterliegen, oder direkt, beispielsweise durch einen Quench, erfolgen, vorzugsweise durch direkte Kühlung.

Diese kann sowohl im Sumpfbereich der Kolonne als auch getrennt von der Kolonne in einem separaten Apparat IV erfolgen, wie es in den Figuren 1 bis 5 gezeigt ist. In diesem Fall wird das heiße, zu kondensierende Gasgemisch mit einer Temperatur zwischen 200 und 400 °C aus Leitung 1 in einem Quench IV üblicherweise auf eine Temperatur zwischen 100 und 180 °C abgekühlt und über Leitung 2 dem Sumpfbereich I.a der Kolonne zugeführt. Über Leitung 3 wird das Kühlmedium (nicht verdampfte Schwersiederfraktion aus I.a) zur Kühlung des heißen Gasgemisches in den Quench IV zurückgeführt.

In einer besonderen Ausführungsform können die Schwersiederfraktionen aus I.a und I.b getrennt in den Quench zurückgeführt werden (Fig. 2, Strom 3 und Strom 3a). Besonders bevorzugt wird dabei die Schwersiederfraktion aus I.b direkt, ohne Wärmetauscher, dem Apparat IV zugeführt (Fig. 2, Strom 3a).

Ein Teil des Kühlmediums aus dem Kreislauf III/IV, üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-% bezogen auf 100 Gew.-% Kondensat im Seitenabzug, kann aus dem Prozeß ausgeschleust werden (Strom 4). Dieser Strom

hat im Fall der Herstellung von Acrylsäure in der Regel folgende Zusammensetzung:

- |    |               |   |
|----|---------------|---|
|    | 10 - 40 Gew.% | Acrylsäure                                      |
| 5  | 10 - 40 Gew.% | Diacrylsäure                                    |
|    | 5 - 15 Gew.%  | Maleinsäure / Maleinsäureanhydrid               |
|    | 1 - 3 Gew.%   | Benzoessäure                                    |
|    | 2 - 6 Gew.%   | Phthalsäure / Phthalsäureanhydrid               |
|    | Rest:         | Stabilisatoren, polymere Acrylsäure, höher-     |
| 10 |               | molekulare Michael-Additionsprodukte der Acryl- |
|    |               | säure (Tri- , Tetraacrylsäure etc.)             |

- 15 Ausschlussung kann dabei Entsorgung, z.B. Verbrennung, bedeuten, oder der ausgeschleuste Strom kann z.B. einer thermischen und/oder katalytischen Behandlung, z.B. zum Zwecke der Spaltung von Hochsiedern, unterworfen werden, deren abgetrennten Spaltprodukte wieder an beliebiger Stelle in den erfindungsgemäßen Prozeß eingespeist werden können.

- 20 Als Quenchvorrichtung IV können alle im Stand der Technik für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen (z.B. Sprühwasser, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen) eingesetzt werden, wobei vorzugsweise Venturi-Wäscher oder Sprühkühler verwendet werden.

- 25 Zur indirekten Kühlung oder Erwärmung der Quenchflüssigkeit eignen sich alle gängigen Wärmeüberträger oder Wärmetauscher. Als bevorzugt seien Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler genannt. Die Temperatur der Quenchflüssigkeit beträgt
- 30 nach Verlassen des Wärmetauschers III normalerweise 70 bis 200°C, häufig 100 bis 150°C. Geeignete Kühlmedien sind Luft bei einem entsprechenden Luftkühler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei den anderen Kühlvorrichtungen.

- 35 In Abhängigkeit von der Trennaufgabe besteht auch die Möglichkeit auf den Wärmetauscher III zu verzichten (Fig. 3 und Fig. 4).

- Das abgekühlte Produktgasgemisch, das in den untersten Bereich Ia einer mit Einbauten versehenen Destillationskolonne eingeleitet
- 40 wird, wird durch fraktionierende Kondensation in eine oder mehrere Leicht-, Mittel- und Schwersiederfraktionen aufgetrennt, die über Seitenabzüge an den jeweiligen Kolonnenabschnitten abgeführt werden.

- 45 Der in der Kolonne herrschende Betriebsdruck beträgt in der Regel 0,5 bis 5 bar (absolut), häufig 0,5 bis 3 bar (absolut) und vielfach 0,5 bis 2 bar (absolut).

Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thor-  
5 mannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt. In typischer Weise beträgt bei einer Bodenkolonne die Gesamtzahl an Trennböden 20 bis 80, bevorzugt 50 bis 80.

Weiterhin besteht die Möglichkeit der Kolonne zusätzliche Kühl-  
10 kreise hinzuzufügen. Dazu wird der Kolonne mittels eines Fangbodens Flüssigkeit entnommen, diese Flüssigkeit mittels eines geeigneten Wärmetauschers gekühlt und die gekühlte Flüssigkeit oberhalb der Abnahmestelle der Kolonne wieder zugeführt (in den Figuren nicht dargestellt).

15 Selbstverständlich kann in dem Wärmetauscher/Kühlquench-System III/IV auch ein geeignetes Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Geeignete Verdünnungsmittel sind polare, unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösemittel mit einem Siedepunkt beziehungs-  
20 weise Siedebereich bei Normaldruck zwischen 180°C und 320°C. Bevorzugt sind Ethylhexansäure, Diphenylether, Nonylphenol, Dibutylformamid. Das Verdünnungsmittel kann bei destillativer Aufarbeitung der ausgeschleusten Schwersiederfraktion (Strom 4) zurückgewonnen und zurückgeführt werden. Ggf. können der Schwer-  
25 siederfraktion im Wärmetauscher/Kühlquench-System III/IV handelsübliche Dispergierhilfsmittel zugesetzt werden. Geeignet sind anionische, kationische und nichtionische Dispergierhilfsmittel.

Im untersten Kolonnenbereich (Ia, Bereich unterhalb des Schwer-  
30 siederabzugs) kommt es im wesentlichen zu keiner Kondensation von Schwersiedern (außer gegebenenfalls an Kältebrücken).

Die ausgeschleuste Quenchflüssigkeit (Strom 4) kann vorteilhaft einer thermischen und/oder katalytischen Spaltung unterworfen  
35 werden, wobei die rückspaltbaren Wertprodukte, wie z.B. oligomere Acrylsäuren auf bekannte Weise in Acrylsäure gespalten werden. Die Spaltprodukte werden vorteilhaft wieder dem Quench oder der Kolonne zugeführt.

40 Bevorzugt wird die ausgeschleuste Quenchflüssigkeit (Strom 4) der thermischen Behandlung unterzogen. Die thermische Behandlung wird meist bei 170 bis 190°C und einem Druck von 300 bis 900 mbar durchgeführt. Die Verweilzeit beträgt typischerweise 1 bis 10 Stunden. Die abgetrennten Spaltprodukte werden vorteilhaft wieder  
45 dem Quench oder der Kolonne zugeführt. Die Verweilzeit wird bevorzugt durch über die Viskosität des Spaltrückstandes geregelt, so daß der Spaltrückstand bei der Austragstemperatur pump-



## 6

bar bleibt. Besonders bevorzugt wird der Spaltrückstand getaktet ausgeschleust und mit 10 bis 30 % eines geeigneten Verdünnungsmittels, wie z.B. Methanol verdünnt. Der Stockpunkt des verdünnten Spaltrückstandes beträgt üblicherweise 20 bis 50°C.

5

Die im Seitenabzug als Mittelsieder entnommene Rohacrylsäure (Strom 5) enthält neben Acrylsäure in der Regel noch

- |                     |   |
|---------------------|---|
| 0,1 bis 2 Gew.-%    | Niedere Carbonsäuren, zum Beispiel Essigsäure |
| 10 0,5 bis 5 Gew.-% | Wasser  |
| 0,05 bis 1 Gew.-%   | niedermolekulare Aldehyde                     |
| 0,01 bis 1 Gew.-%   | Maleinsäure und/oder deren Anhydrid           |
| 1 bis 500 Gew.ppm   | Stabilisator,                                 |

15 jeweils bezogen auf das Gewicht der Rohacrylsäure.

Die als Mittelsiederfraktion entnommene Rohacrylsäure (Strom 5) kann entweder direkt verestert oder zum Zwecke der Weiterreinigung einer Kristallisation zugeführt werden, wobei in diesem

20 Falle die anfallende Mutterlauge vorteilhaft wieder der Kolonne als Rücklauf zugeführt wird (unterhalb des Abzugs der Mittelsiederfraktion, Strom 6).

Eine solche Kristallisation wird in der Regel ohne Zusatz eines

25 Lösungsmittels, insbesondere ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels durchgeführt. Das zu verwendende Kristallisationsverfahren unterliegt keiner Beschränkung. Die Kristallisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, einstufig oder mehrstufig bis zu nahezu beliebigen Reinheitsgraden durchgeführt werden.

30 Bei Bedarf kann der kristallisativ zu reinigenden Rohacrylsäure vor einer Kristallisation Wasser zugesetzt werden (bezogen auf die enthaltene Menge an Acrylsäure bis zu 10 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%). Ein solcher Zusatz erleichtert die Abtrennung von in der Rohacrylsäure als Nebenprodukt

35 enthaltener niederer Carbonsäure, wie z.B. Essigsäure, da diese im Beisein von Wasser in geringerem Ausmaß in die Acrylsäurekristalle eingebaut wird. Außerdem mindert ein Beisein von Wasser die Verkrustungsneigung im Kristaller.

40 In Abhängigkeit von der Trennaufgabe besteht auch die Möglichkeit einen Teil der als Mittelsiederfraktion entnommene Rohacrylsäure als zusätzlichen Rücklauf im Kolonnenabschnitt I.b zu verwenden (Strom 6).

45 Die Abkühlung der Leichtsiederfraktion der Kolonne kann indirekt, beispielsweise durch Wärmetauscher, die dem Fachmann an sich bekannt sind und keiner Beschränkung unterliegen, oder direkt,

beispielsweise durch einen Quench, erfolgen, vorzugsweise durch direkte Kühlung.

Sie kann sowohl getrennt von der Kolonne in einem separaten Apparat (siehe Figur 5) als auch im Kopfbereich der Kolonne I.d erfolgen, wie es in der Figur 1 gezeigt ist. In diesem Fall wird die kondensierte Leichtsiederfraktion aus dem Kolonnenbereich I.d (Strom 7) in der Regel mit einer Temperatur zwischen 50 und 100 °C dem Kühler II zugeführt.

10

Zur indirekten Kühlung der kondensierten Leichtsiederfraktion eignen sich alle gängigen Wärmeüberträger oder Wärmetauscher. Als bevorzugt seien Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und Luftkühler genannt. Die Temperatur der kondensierten Leichtsiederfraktion beträgt nach Verlassen des Wärmetauschers II normalerweise 20 bis 60°C, häufig 20 bis 35°C. Geeignete Kühlmedien sind Luft bei einem entsprechenden Luftkühler und Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser, bei den anderen Kühlvorrichtungen.

20

Im Rahmen eines Wärmeverbundes kann die Kondensationswärme der Leichtsiederfraktion selbstverständlich auch ganz oder teilweise zum Schmelzen von Acrylsäurekristallen in einer Kristallisation oder zum Verdampfen von Flüssigpropen vor den Reaktoren zur Erzeugung des heißen, Acrylsäure-haltigen Gasgemisches genutzt werden.

Die Leichtsiederfraktion (Strom 7, Sauerwasser) kann teilweise, auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt (Strom 8), teilweise als Rücklauf für den Kolonnenabschnitt I.c verwendet (Strom 9) und teilweise ausgeschleust (Strom 10) werden. Sie besteht im Fall der Herstellung von Acrylsäure in der Regel aus

80 - 95 Gew.%	Wasser
2 - 15 Gew.%	Essigsäure
1 - 5 Gew.%	Acrylsäure
0,05 - 1 Gew.%	niederen Aldehyden (wie z.B. Acrolein, Formaldehyd)

Der Teil der Leichtsiederfraktion, der auf den Kopf der Kolonne zurückgeführt wird, wird üblicherweise so geregelt, daß eine gleichmäßige Gas- und Flüssigkeitsbelastung der trennwirksamen Einbauten der Kolonne und eine optimale Stofftrennung gewährleistet wird. Bevorzugt wird eine sogenannte "modale" Temperaturregelung verwendet: Dazu werden im Bereich eines ausgeprägten Temperatur- bzw. Konzentrationsprunges drei Temperaturmeßstellen installiert (mit den zugehörigen Temperaturen T1, T2 und T3). Ein

## 8

aus den drei Temperaturmeßstelle erzeugter Wert, z.B.  $(T_1 - 2 \times T_2 + T_3)$ , kann dann als Regelgröße für den Kolonnenrücklauf verwendet werden. Weiterhin ist statt der "modalen" Temperaturregelung eine Leitfähigkeitsregelung möglich.

5

Vorteilhaft kann die Kondensation der Leichtsieder auch in einem außenliegenden Quench V erfolgen (Fig. 5), der mit Sauerwasser betrieben wird. Prinzipiell kann dieses Quenchsystem so gestaltet werden, wie für das Quenchsystem IV beschrieben.

10

Die nicht kondensierbaren Bestandteile des Produktgasgemisches (Stickstoff, Sauerstoff, Propan, Propen, beziehungsweise Isobutan, Isobuten, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid etc.) werden am Kopf der Kolonne (Strom 11) ausgeschleust oder bevorzugt, ggf. nach

15 einer Reinigung, zumindest zum Teil als Kreisgas in die Gasphasenoxidation rückgeführt. Besonders bevorzugt ist die Überhitzung des Stromes 11 um 4 bis 10 °C gegenüber der Kopftemperatur der Destillationskolonne, wodurch eine mögliche Kondensation in den Abgas- bzw. Kreisgasleitungen vermieden wird.

20

Die Temperatur im Sumpf der Kolonne liegt in typischer Weise bei 90 bis 130°C, wohingegen die Kopftemperatur normalerweise 50 bis 100, häufig 60 bis 70°C beträgt.

25 Die Entnahmetemperatur der Rohacrylsäure (Strom 5) liegt meist bei 80 bis 110°C. Die Rohacrylsäure wird auf 14 bis 20°C vorgekühlt und, falls gewünscht, in einem Kristaller zugeführt. Die Mutterlauge aus einer solchen Kristallisation wird auf 85 bis 95 °C vorgewärmt und in die Kolonne zurückgeführt (Strom 6). Selbstver-

30 ständiglich kann dabei die Wärme des Stromes 5 genutzt werden um den Strom 6 vorzuwärmen (Energieverbund). Besonders bevorzugt wird dabei der bereits vorgekühlte Strom 5 zum Schmelzen von im Kristaller erzeugten Acrylsäurekristallisat verwendet. Die hierfür einsetzbare Wärmetauscher unterliegen keinen Beschränkungen.

35

Die Rückführtemperatur des Sauerwassers (Strom 8) in die Kolonne liegt in der Regel bei 20 bis 35°C.

Die für die fraktionierende Kondensation einsetzbaren Kolonnen

40 unterliegen keinen besonderen Beschränkungen. Grundsätzlich eignen sich alle Kolonnen mit trennwirksamen Einbauten.

Die Kolonne umfaßt wenigstens eine Kühlvorrichtung. Hierfür eignen sich alle Wärmeübertrager oder Wärmetauscher, bei denen die

45 bei der Kondensation freiwerdende Wärme indirekt (extern) abgeführt wird. Hierfür können alle gängigen Apparate eingesetzt werden, wobei Rohrbündelwärmetauscher, Plattenwärmetauscher und

Luftkühler bevorzugt sind. Geeignete Kühlmedien sind bei einem Luftkühler entsprechend Luft und bei anderen Kühlvorrichtungen Kühlflüssigkeiten, insbesondere Wasser. Ist nur eine Kühlvorrichtung vorgesehen, so wird diese bevorzugt am Kopf der Kolonne eingebaut, in dem die Leichtsiederfraktion auskondensiert wird. Der Fachmann kann in Abhängigkeit von der gewünschten Reinheit der kondensierten Fraktionen und damit der Komponenten die Anzahl der erforderlichen Kühlvorrichtungen leicht bestimmen, wobei die Reinheit der kondensierten Komponenten im wesentlichen durch die installierte Trennleistung der Kolonne, d.h. die Kolonnenhöhe, Durchmesser und die über das zu kondensierende Gasgemisch eingetragene Energie bestimmt wird. Zweckmäßigerweise werden bei Vorhandensein mehrerer Kühlvorrichtungen diese in verschiedenen Abschnitten der Kolonne eingebaut. Z.B. können bei einem heißen Gasgemisch, das neben dem hohen Anteil nicht kondensierbarer Komponenten jeweils mindestens eine Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion enthält, eine Kühlvorrichtung im unteren Abschnitt der Kolonne zur Auskondensierung der Schwersiederfraktion und eine Kühlvorrichtung am Kopf der Kolonne zur Auskondensierung der Leichtsiederfraktion vorgesehen sein. Die kondensierten Fraktionen werden an den jeweiligen Abschnitten in der Kolonne bevorzugt über Seitenabzüge oder Fangböden abgeführt. In Abhängigkeit von der Anzahl der Komponenten in der Schwersieder-, Mittelsieder- und Leichtsiederfraktion können jeweils auch mehrere Seitenabzüge vorgesehen sein. Die über die Seitenabzüge abgezogenen Fraktionen können dann weiteren Reinigungsstufen unterzogen werden, z.B. destillativen oder extraktiven Trennverfahren oder Kristallisation, je nach Natur der NebenkompONENTEN und gewünschter Reinheit der Komponenten. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind ein Schwersiederabzug, ein Leichtsiederabzug und 1 oder 2 Mittelsiederabzüge vorgesehen.

Der in der Kolonne vorliegende Druck hängt von der Menge an nicht kondensierbaren Komponenten ab und beträgt in der Regel 0,5 - 5 bar Absolutdruck, häufig 0,5 - 3 bar Absolutdruck und vielfach 0,5 - 2 bar Absolutdruck. Die genauen Betriebsbedingungen für die Kolonne, wie Temperatur- und Druckführung, Schaltung und Anordnung der Kühlvorrichtung beziehungsweise Kühlvorrichtungen, Anordnung der Seitenabzüge zum Abziehen der gewünschten Fraktionen, Wahl der Kolonnenhöhe und des Kolonnendurchmessers, Anzahl und Abstand der trennwirksamen Einbauten/Böden in der Kolonne oder Art der trennwirksamen Kolonneneinbauten, können vom Fachmann im Rahmen fachüblicher Versuche in Abhängigkeit von der Trennaufgabe ermittelt werden.

Der Seitenabzug für die Schwersiederfraktion ist am untersten Fangboden, dessen Ausgestaltung nicht beschränkt ist, der Kolonne

## 10

angebracht. Falls gewünscht können auch mehrere Fangböden für mehrere Schwersiederabzüge verwendet werden, die, mit Ausnahme des untersten Fangbodens, geeignete Überlaufvorrichtungen aufweisen können.

5

Zweckmäßig ist die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Gegenwart von an sich bekannten Stabilisatoren von Acrylsäure.

10 Stabilisatoren im Sinne dieser Schrift sind solche Verbindungen, die die Polymerisation von Acrylsäure verzögern und/oder hemmen.

Als Stabilisatoren sind beispielsweise geeignet phenolische Verbindungen, Amine, Nitroverbindungen, phosphor- oder schwefelhaltige Verbindungen, Hydroxylamine, N-Oxyle und bestimmte anorganische Salze, sowie ggf. Gemische davon in An- oder Abwesenheit von molekularem Sauerstoff.

Bevorzugt sind solche Stabilisatoren wie Phenothiazin, N-Oxyle oder phenolische Verbindungen.

20

N-Oxyle (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, Verbindungen, die wenigstens eine  $>\text{N-O}\cdot$ -Gruppe aufweisen), sind z.B.

4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl oder 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl.

Phenolische Verbindungen sind z.B. Alkylphenole, beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Oxydiphenyl, 3,4-Methylenedioxydiphenol (Sesamol), 3,4-Dimethylphenol, Hydrochinon, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-(1'-Methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2- oder 4-(1'-Phenyl-eth-1'-yl)-phenol, 2-tert-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Nonylphenol [11066-49-2], Octylphenol [140-66-9], 2,6-Dimethylphenol, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol C, Bisphenol S, 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 2,6-Di-tert-Butyl-p-kresol, Korresin® der BASF AG, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoesäuremethylester, 4-tert-Butylbrenzcatechin, 2-Hydroxybenzylalkohol, 45 2-Methoxy-4-methylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,5-Tri-methylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2-Isopropylphenol, 4-Iso-propylphenol, 6-Isopropyl-m-Kresol, n-Octadecyl- $\beta$ -(3,5-di-tert-bu-

## 11

- tyl-4-hydroxyphenyl)propionat,  
1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan,  
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-  
benzyl)benzol, 1,3,5,-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-  
5 benzyl)isocyanurat, 1,3,5,-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-  
phenyl)-propionyloxyethyl-isocyanurat,  
1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)-iso-  
cyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[ $\beta$ -(3,5,-di-tert-bu-  
tyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethyla-  
10 minomethyl-phenol, 6-sek.-Butyl-2,4-dinitrophenol, Irganox® 565,  
1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma Ciba Spezialitätenchemie,  
3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecyle-  
ster, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehexa-  
decylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäu-  
15 reoctylester, 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-bu-  
tyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-  
bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat],  
4,8-Dioxa-1,11-undecandiol-bis-[(3'-tert.-bu-  
tyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat], 1,9-Nonandiol-  
20 bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 1,7-Hep-  
tandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propion-  
säureamid], 1,1-Methandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-bu-  
tyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 3-(3',5'-di-tert.-Bu-  
tyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, 3-(3',5'-di-Me-  
25 thyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, Bis(3-tert.-Bu-  
tyl-5-ethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis(3,5-di-tert.-Bu-  
tyl-4-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis[3-(1'-methylcyclo-  
hex-1'-yl)-5-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis(3-tert.-Bu-  
tyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)methan, 1,1-Bis(5-tert.-Bu-  
30 tyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)ethan, Bis(5-tert.-Bu-  
tyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)sulfid, Bis(3-tert.-Bu-  
tyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)sulfid,  
1,1-Bis(3,4-Dimethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-2-methylpropan,  
1,1-Bis(5-tert.-Butyl-3-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-butan,  
35 1,3,5-Tris[1'-(3'',5''-di-tert.-Butyl-4''-hydroxy-  
phen-1''-yl)-meth-1'-yl]-2,4,6-trimethylbenzol,  
1,1,4-Tris(5'-tert.-Butyl-4'-hydroxy-2'-methyl-phen-1'-yl)butan,  
Aminophenole, wie z.B. para-Aminophenol, Nitrosophenole, wie z.B.  
para-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-Kresol, Alkoxyphenole, beispiels-  
40 weise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether),  
2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinon-  
monomethylether), Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol,  
3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalko-  
hol, 2,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzylalkohol (Syringaalkohol),  
45 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 4-Hydroxy-3-ethoxyben-  
zaldehyd (Ethylvanillin), 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isova-  
nillin), 1-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)ethanon (Acetovanillon),

## 12

- Eugenol, Dihydroeugenol, Isoeugenol, Tocopherole, wie z.B.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Tocopherol, Tocol,  $\alpha$ -Tocopherolhydrochinon, sowie 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycumaran), Chinone und Hydrochinone wie z.B. Hydrochinon,
- 5 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Methylbrenzcatechin, tert-Butylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, Benzochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Methylbrenzcatechin, tert-Butyl-
- 10 hydrochinon, 4-Ethoxyphenol, 4-Butoxyphenol, Hydrochinonmonobenzylether, p-Phenoxyphenol, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, Tetramethyl-p-benzochinon, Diethyl-1,4-cyclohexandion-2,5-dicarboxylat, Phenyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-3-benzyl-p-benzochinon, 2-Isopropyl-5-methyl-p-benzochinon (Thymochinon), 2,6-Diisopropyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-3-hydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon, Embelin, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2-Amino-5-methyl-p-benzochinon, 2,5-Bisphenylamino-1,4-benzochinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-An-
- 20 ilino-1,4-naphthochinon, Anthrachinon, N,N-Dimethylindoanilin, N,N-Diphenyl-p-benzochinondiimin, 1,4-Benzochinondioxim, Coerulingnon, 3,3'-Di-tert-butyl-5,5'-dimethyldiphenochinon, p-Rosolsäure (Aurin), 2,6-Di-tert-butyl-4-benzyliden-benzochinon oder 2,5-Di-tert.-Amylhydrochinon.
- 25
- Aromatische Amine sind z.B. N,N-Diphenylamin, Phenylendiamine sind z.B. N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamin, wobei die Alkylreste jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und geradkettig oder verzweigt sein können, Hydroxylamine sind
- 30 z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, phosphorhaltige Verbindungen sind z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit, schwefelhaltige Verbindungen sind z.B. Diphenylsulfid und anorganische Salze sind z.B. Kupfer-, Mangan-, Cer-, Nickel-, Chrom-chlorid, -dithiocarbamat, -sulfat, -salicylat oder -acetat.
- 35
- Bevorzugt sind Phenothiazin, p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether sowie Man-
- 40 gan(II)acetat, Cer(III)carbonat oder Cer(III)acetat, besonders bevorzugt sind Phenothiazin, p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether.
- 45
- Ganz besonders bevorzugt sind Hydrochinonmonomethylether und ein Gemisch aus Hydrochinonmonomethylether und Phenothiazin.

Die Art der Zugabe des Stabilisators ist nicht beschränkt. Der zugesetzte Stabilisator kann jeweils einzeln oder als Gemisch zugesetzt werden, in flüssiger oder in in einem geeigneten Lösungsmittel gelöster Form, wobei das Lösungsmittel selber ein Stabilisator sein kann.

Der Stabilisator kann beispielsweise in geeigneter Formulierung an beliebiger Stelle der Kolonne, einem externen Kühlkreislauf oder einem geeigneten Rücklaufstrom zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe direkt in die Kolonne oder in einen externen Kühlkreislauf.

Wird ein Gemisch von mehreren Stabilisatoren eingesetzt, so können diese unabhängig voneinander an verschiedenen oder gleichen der vorgenannten Dosierstellen zugeführt werden.

Wird ein Gemisch mehrerer Stabilisatoren eingesetzt, so können diese auch unabhängig voneinander in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst werden.

Die Konzentration des Stabilisators in der Kolonne kann je Einzelsubstanz zwischen 1 und 10000 ppm betragen, bevorzugt zwischen 10 und 5000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 30 und 2500 ppm und insbesondere zwischen 50 und 1500 ppm.

Die Stabilisierung der Kolonne erfolgt bevorzugt auf folgender Weise:

Der obere Kolonnenbereich wird mit mindestens einer phenolischen Verbindung, vorzugsweise Hydrochinonmonomethylether, stabilisiert. Die Zugabe des Stabilisators erfolgt erfindungsgemäß als Schmelze in den oberen Teil des Kolonnenabschnitts I.c (Fig. 1, Strom 12), bevorzugt auf den obersten Boden, und/oder in den Quenchkreislauf I.d/II (nicht gezeigt), wobei eine Konzentration von 50 - 2500 ppm, vorzugsweise 200 - 1500 ppm bezogen auf den Strom, in den eindosiert wird, eingestellt wird.

Bevorzugt handelt es sich dabei um eine Stabilisatormischung, in der die Schmelze mindestens eines Stabilisators mit einem niedrigen Schmelzpunkt von beispielsweise unter 120°C, bevorzugt unter 100 °C, besonders bevorzugt unter 80 °C und insbesondere unter 60°C als Lösungsmittel für mindestens einen Stabilisator mit einem hohen Schmelzpunkt von beispielsweise über 120 °C, bevorzugt über 140 °C, besonders bevorzugt über 160 °C und insbesondere über 180 °C dient.



## 14

Besonders bevorzugt wird in der Schmelze mindestens ein weiterer Stabilisator, besonders bevorzugt Phenothiazin, gelöst, wobei eine Konzentration von 1 - 20 Gew%, vorzugsweise 5 - 10 Gew% bezogen auf die Schmelze eingestellt wird.

5

Selbstverständlich können zusätzlich wasserlösliche Stabilisatoren getrennt als wäßrige Lösungen oder als Lösung in Sauerwasser in den oberen Teil des Kolonnenabschnitts I.c bzw. in den Quenchkreislauf I.d/II dosiert werden.

10

Der übrige Kolonnenbereich kann mit einer 0,1 - 1,5 Gew.%igen Lösung von Phenothiazin in Acrylsäure stabilisiert werden, wobei die Zugabe bevorzugt in dem Kolonnenbereich erfolgt, in dem die Acrylsäurekonzentration 5 - 20 %, bevorzugt 12 - 18 %, bzw. die

15 Wasserkonzentration 40 - 95 % beträgt, bevorzugt 40 bis 60 % (Strom 13). Die Zugabemenge wird so bemessen, daß der Phenothiazingehalt in der Acrylsäurefraktion (Mittelsiederfraktion, Strom 5) 10 - 1000 ppm, vorzugsweise 50 - 500 ppm beträgt.

20 Der genannte „obere Kolonnenbereich“ ist der Bereich oberhalb des Kolonnenbereichs, in dem Acrylsäure und Wasser in den genannten Konzentrationen vorliegt.

Die Stabilisatorlösungen bzw. Stabilisatorschmelzen können mit

25 Pumpen dosiert werden. Bevorzugt für die Stabilisatorschmelze sind Druckvorlagen. So kann z.B. eine Hydrochinonmonomethylether/Phenothiazin-Schmelze direkt aus dem Aufschmelz- bzw. Vorlagebehälter über ein Regelventil in die Kolonne gedrückt werden. Dazu wird der Behälter mit einem geeigneten Gas, beispielsweise  
30 ein stickstoffhaltiges Gas, wie Stickstoff, Luft oder Luft-Stickstoff-Gemische, überdeckt und auf den gewünschten Druck aufgepreßt. Bevorzugt hierfür sind Drücke von 2 bis 10 bar. Besonders bevorzugt wird ein Pufferbehälter verwendet, der die Stabilisatorversorgung übernimmt, wenn der Aufschmelz- bzw. Vorlage-  
35 behälter gefüllt wird. Die jeweiligen Behälter, Ventile, Pumpen oder Leitungen können begleitbeheizt werden, um ein Erstarren der Schmelze zu verhindern.

Der Quench IV, in dem das heiße Produktgasgemisch der Oxidations-  
40 reaktion auf 100 - 180 °C abgekühlt wird, benötigt in der Regel keine zusätzliche Stabilisierung.

Wenig mit Flüssigkeit benetzte Flächen in der Kolonne werden in der Regel mit stabilisierter Flüssigkeit bedüst. Bevorzugt wird

45 ein Teil der auf den Fangböden entnommenen Flüssigkeit (z.B. Strom 5) oberhalb der Fangböden zu deren zusätzlichen Benetzung eingedüst. Besonders bevorzugt wird ein Teil des Rücklaufes un-

## 15

terhalb der Fangböden zur Benetzung derselben gegen deren Unterseiten gedüst.

Es muß als überraschend bezeichnet werden, daß phenolische  
5 Verbindungen, besonders Hydrochinonmonomethylether ein gutes  
Lösungsmittel für Phenothiazin darstellen. Bis zu einer Schmelz-  
temperatur von 100°C können bis zu etwa 20 % Phenothiazin gelöst  
werden. Trotz der geringen Löslichkeit von Phenothiazin im Sauer-  
wasser führt die erfindungsgemäße Stabilisierung nicht zu Fest-  
10 stoffablagerungen oder Verstopfungen durch Phenothiazin im oberen  
Kolonnenbereich.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Schmelzen, bestehend  
aus

15

- a) mindestens einer phenolischen Verbindung,
- b) Phenothiazin und
- c) gegebenenfalls mindestens einer weiteren Verbindung, die als  
Stabilisator wirksam ist.

20

Typische erfindungsgemäße Schmelzen sind wie folgt zusammenge-  
setzt:

25

- a) 60 - 99 Gew%, bevorzugt 80 - 95 % und besonders bevorzugt 90  
- 95%,
- b) 1 - 20 Gew%, bevorzugt 5 - 15 % und besonders bevorzugt 5 -  
10 % und
- c) 0 - 20 Gew%, bevorzugt 0 - 15 %, besonders bevorzugt 0 - 5 %  
und ganz besonders bevorzugt 0%,

30

wobei die Summe immer 100 Gew% ergibt.

Bevorzugt sind solche Schmelzen, bei denen c) ausgewählt ist  
unter den oben aufgeführten N-Oxyl-Verbindungen und anorganischen  
35 Salzen, besonders bevorzugt unter den N-Oxyl-Verbindungen.

Besonders bevorzugt sind solche Schmelzen, bei denen die  
phenolische Verbindungen a) ausgewählt sind unter den oben ange-  
führten phenolische Verbindungen, ganz besonders bevorzugt unter  
40 p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Bu-  
tylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphe-  
nol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Hydrochinon und Hydro-  
chinonmonomethylether. Insbesondere ist Verbindung a) Hydro-  
chinonmonomethylether.

45

Der Schmelzpunkt der erfindungsgemäßen Schmelzen liegt in der Re-  
gel bei 100 °C oder weniger, bevorzugt sind solche mit einem

## 16

Schmelzpunkt von 80 °C oder weniger und ganz besonders bevorzugt solche mit einem Schmelzpunkt von 60 °C oder weniger.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der  
5 erfindungsgemäßen Schmelzen zur Stabilisierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen in Verfahren zu deren Herstellung, wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid, Butadien, Isopren oder Chloropren, bevorzugt von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonylverbindungen wie Acrylsäure, Methacryl-  
10 säure, Acrolein, Methacrolein, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäuremethylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, besonders bevorzugt von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrolein oder Maleinsäureanhydrid, ganz besonders bevorzugt von Acrylsäure und  
15 Methacrylsäure und insbesondere von Acrylsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine verbesserte Wirtschaftlichkeit der Aufarbeitung von Acrylsäure durch Verringerung des Aufwandes bei der Bereitung der Stabilisatoransätze sowie  
20 einer besseren Stabilisierung im oberen Kolonnenbereich, was zu einer höheren Ausbeute und einer längeren Laufzeit der Kolonne und infolgedessen geringeren Abstellzeiten führt.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen  
25 sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert.

30

Beispiel (Fig. 5):

Aus einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation wurde ein  
270°C aufweisendes Produktgemisch (Strom 1) der nachfolgenden  
35 Zusammensetzung erhalten:

11,5 Gew.-%	Acrylsäure
0,28 Gew.-%	Essigsäure
27 Gew.ppm	Propionsäure
40 0,093 Gew.-%	Maleinsäureanhydrid
0,1 Gew.-%	Acrolein
0,1 Gew.-%	Formaldehyd
31 Gew.ppm	Furfural
25 Gew.ppm	Benzaldehyd
45 0,29 Gew.-%	Propen
3,8 Gew.-%	Sauerstoff
5,2 Gew.-%	Wasser

## 17

2,8 Gew.-% Kohlenoxide, und als Restmenge N<sub>2</sub>

Das Produktgemisch (3600 g/h) wurde in einem Sprühkühler (IV) auf eine Temperatur von 121°C abgekühlt. Als Sprühflüssigkeit wurde  
5 die über einen Fangboden aus der Trennkolonne entnommene Schwersiederfraktion (Strom 3) verwendet. Die Sprühflüssigkeit wurde über den mit Wärmeträgeröl betriebenen Rohrbündelwärmetauscher (III) im Kreis geführt. 43 g/h Schwersieder wurden dem Kreislauf kontinuierlich entnommen (Strom 4).

10

Die Schwersieder (Strom 4) wurden gesammelt. Die darin enthaltenden oligomeren Acrylsäuren wurden diskontinuierlich in einem Rührbehälter in Wertprodukte zurückgespalten (nicht gezeigt). Die Spaltung wurde bei 190°C und einem Druck von 500 mbar  
15 durchgeführt. Der Spaltrückstand wurde mit 25 Gew.-% Methanol verdünnt und entsorgt. Das Spaltdestillat wurde gesammelt und kontinuierlich in den Quenchkreis (III/IV) zugeführt. 34 g/h Spaltdestillat wurden zurückgeführt. Das Spaltdestillat enthielt 0,5 - 1,0 Gew.-% Hydrochinonmonomethylether und mußte nicht zu-  
20 sätzlich stabilisiert werden.

Das auf eine Temperatur von 121°C abgekühlte Produktgasgemisch wurde unterhalb des Fangbodens (Kolonnenbereich Ia) der Trennkolonne zugeführt.

25

Die Kolonne war eine Bodenkolonne mit 45 Dual-flow- und 40 Glockenböden. Der Boden oberhalb von Boden 15 war als weiterer Fangboden gestaltet. Über ihn wurden 1680 g/h einer Temperatur von 101°C aufweisenden Rohacrylsäure ausgeschleust, die folgende  
30 Zusammensetzung aufwies (Strom 5):

Acrylsäure	97 Gew.-%
Essigsäure	0,6 Gew.-%
Propionsäure	640 Gew.ppm
35 Furfural	0,4 Gew.-%
Maleinsäureanhydrid	0,14 Gew.-%
Benzaldehyd	550 Gew.ppm
Wasser	1,5 Gew.-%

40

45

## 18

Die Rohacrylsäure wurde einem Suspensionkristaller zugeführt.

Zusätzlich wurden 620 g/h Rohacrylsäure als zusätzlicher Rücklauf auf den Boden 15 gegeben.

5

Am Kopf der Kolonne wurde ein gasförmiges Gemisch entnommen und im Sprühkühler (V) einer Partialkondensation unterworfen. 482 g/h des dabei anfallenden Sauerwassers, das im wesentlichen aus 5,5 Gew% Acrylsäure, 5,2 Gew% Essigsäure und 85 Gew% Wasser besteht,

10 wurden am Kopf der Kolonne mit einer Temperatur von 30°C in selbige zurückgeführt (Strom 9). 114 g/h des Sauerwassers wurden kontinuierlich entnommen (Strom 10).

Eine Lösung von 5 Gew.-% Phenothiazin in Hydrochinomonomethylether wurde als Schmelze (bei einer Temperatur von 60°C) in einer Menge von 0,5 g/h dem Quenckkreislauf zugeführt (Strom 12).

Eine Lösung von 0,5 Gew.-% Phenothiazin in Acrylsäure wurde in einer Menge von 18 g/h auf dem 47ten Boden der Trennkolonne zugeführt (Strom 13).

Der Kristaller war ein Rührbehälter (3 l Innenvolumen) mit Wendelrührer. Die Kristallisationswärme wurde über den Doppelmantel des Behälters abgeführt. Die Gleichgewichtstemperatur der Lösung betrug 9,7°C. Die bei der Kristallisation erzeugte Suspension (Feststoffgehalt ca. 30 Gew.-%) wurde auf einer Zentrifuge bei 2000 U/min (Zentrifugendurchmesser 300 mm) und einer Schleuderzeit von 1 min diskontinuierlich in Kristalle und Mutterlauge getrennt. Die Kristalle wurden anschließend mit aufgeschmolzenem (zuvor gewaschen) Kristallisat (134 g/h) 1 min lang bei 2000 U/min gewaschen. Die Mutterlauge wurde zusammen mit der Waschflüssigkeit auf den 15ten Boden in die Trennkolonne zurückgeführt (Strom 6).

35 Die Analyse der gewaschenen Kristalle (537 g/h) ergab folgende Gehalte:

Acrylsäure	99,7 Gew.-%
Essigsäure	0,14 Gew.-%
40 Propionsäure	230 Gew.ppm
Maleinsäureanhydrid	72 Gew.ppm
Furfural	210 Gew.ppm
Benzaldehyd	28 Gew.ppm
Wasser	0,11 Gew.-%

45

## 19

Die beschriebene Trennvorrichtung wies auch nach einer Laufzeit von 1200 h keine nennenswerte Polymerisatbildung auf.

## Vergleichsbeispiel

5

Es wurde verfahren, wie in Beispiel 2 der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 100 53 086.9 vom 26.10.2000 beschrieben. Nach einer Laufzeit von 1200 Stunden wurde abgestellt und es waren deutliche Ablagerungen durch Polymerisatbildung er-

10 kennbar.

15

20

25

30

35

40

45

## Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure

## Zusammenfassung

5

Verfahren zur fraktionierenden Kondensation eines heißen Gasgemischs, das neben Acrylsäure wenigstens eine weitere kondensierbare Komponente enthält, in einer Kolonne in Anwesenheit mindestens eines Stabilisators, wobei der mindestens eine Stabilisator

10 zumindest teilweise als Schmelze dosiert wird.

15

20

25

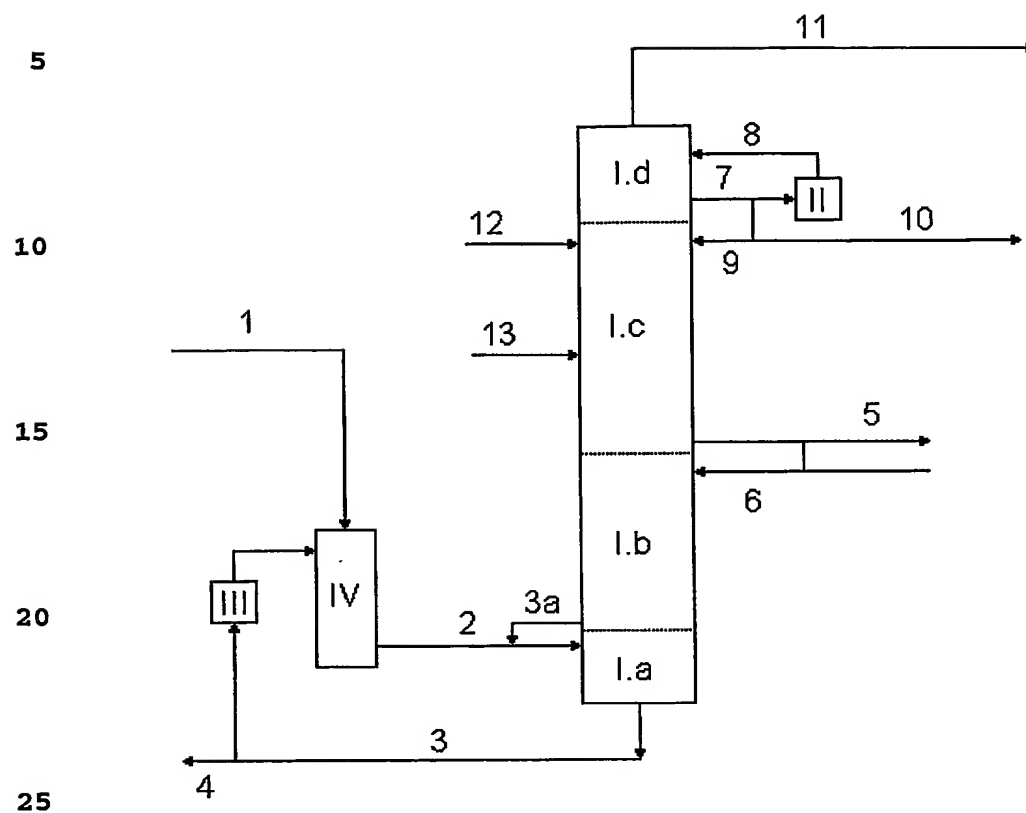
30

35

40

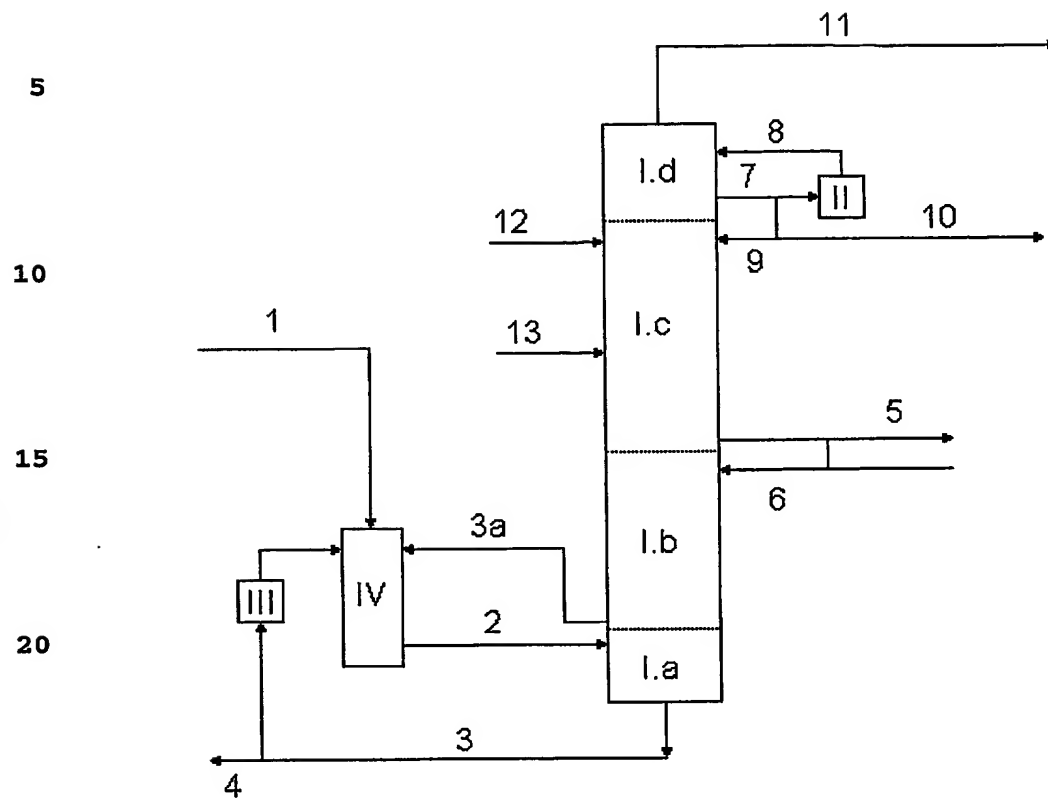
45

Figur 1

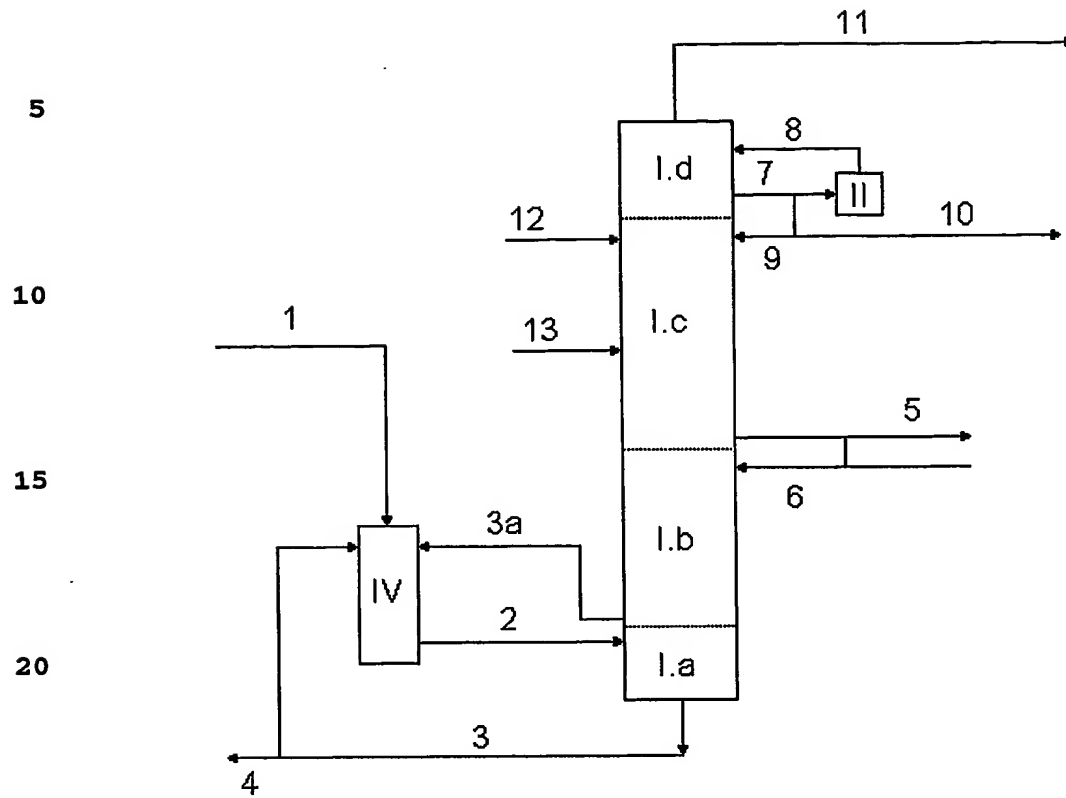




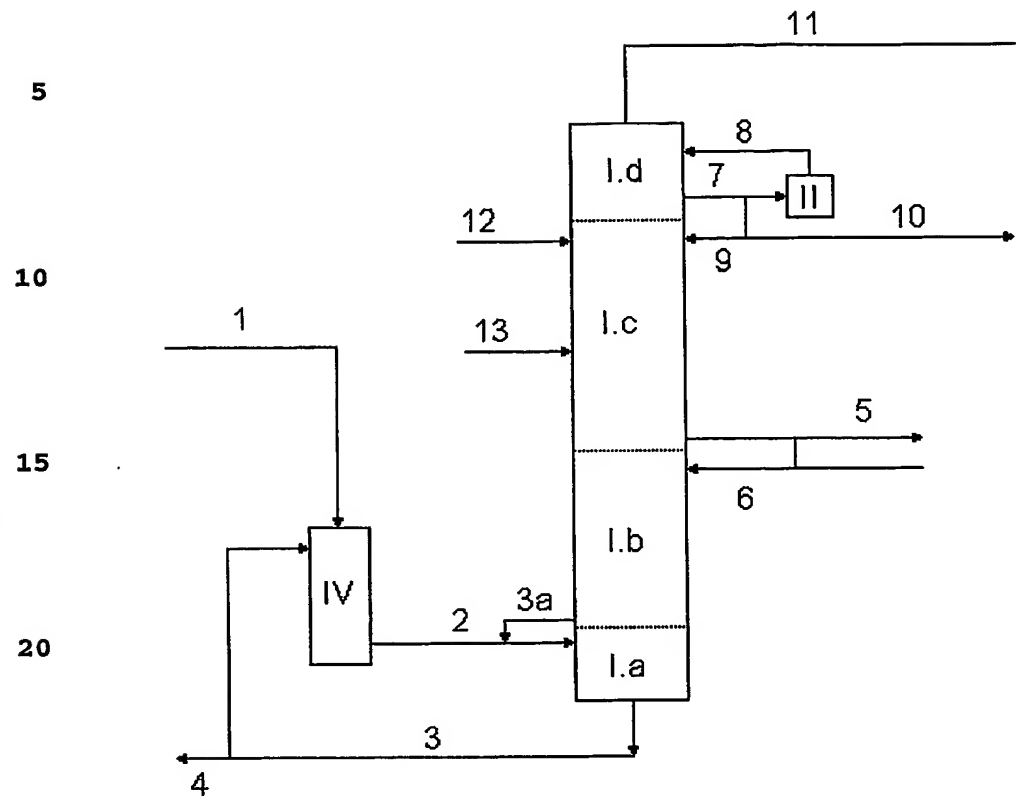
Figur 2



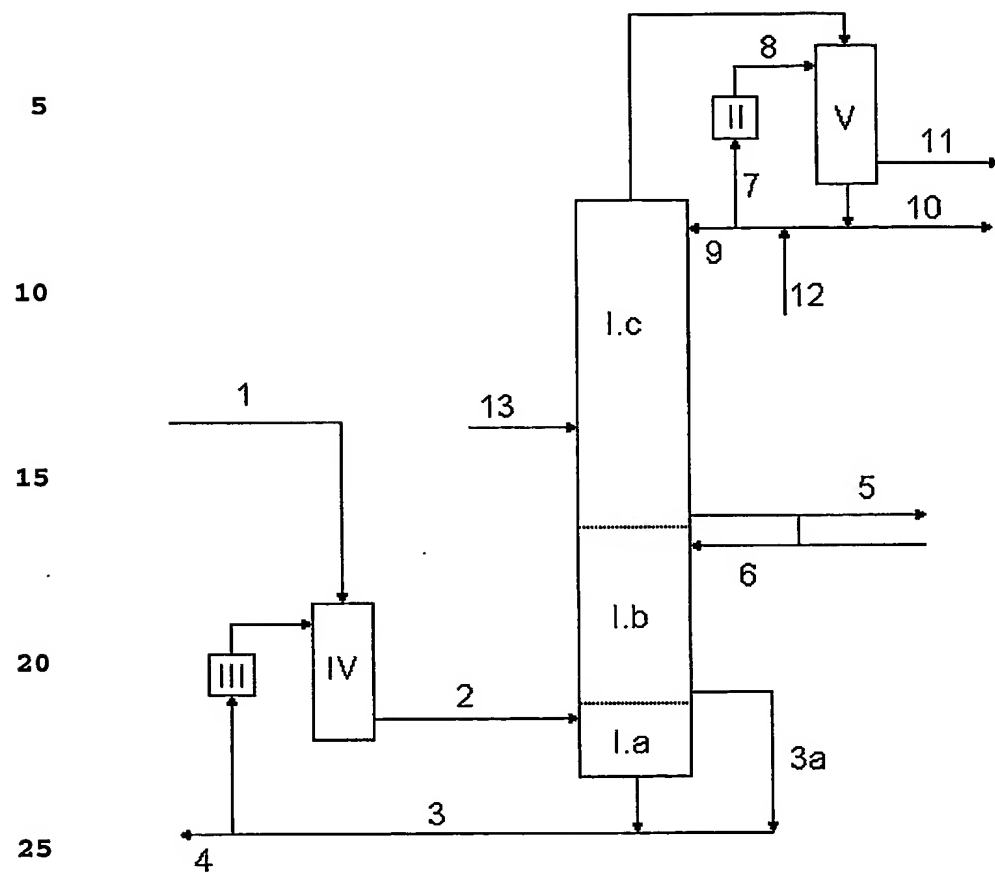
Figur 3



Figur 4



Figur 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**